

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-137755

(43)Date of publication of application : 09.06.1988

(51)Int.Cl.

B01J 23/94
B01J 38/16

(21)Application number : 61-281922

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO
LTD

(22)Date of filing : 28.11.1986

(72)Inventor : UCHIDA SHINICHI
DEGUCHI KOJI
SASAKI MASAMITSU

(54) REACTIVATION OF CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To regenerate catalytic activity at low temp. within a short time, in a molybdenum-bismuth type multicomponent catalyst for preparing unsaturated aldehyde, by containing a definite amount or more of oxygen and a small amount of steam in hot gas for treating the catalyst.

CONSTITUTION: A Mo-Bi-Fe type multicomponent oxidizing catalyst is mainly used in the preparation of acrolein or methacrolein through the contact gaseous phase oxidizing reaction of propylene, isobutylene or tertiary-butanol and contains Fe at an atomic ratio of 0.1/12 or more with respect to Mo. In the reactivation of the catalyst used for a long period, said catalyst is heat-treated for several hr at about 350° C in an atmosphere containing 5vol% or more of oxygen and the remainder of inert gas such as nitrogen or carbon dioxide as well as 0.1vol% or more of steam. As a result, Bi₂Fe₂Mo₂O₁₂ is reduced to a large extent and the peak of Fe₂(MoO₄)₃ is regenerated and the quantity of an acid is restored to an unused level.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-70503

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成5年(1993)10月5日
 B 01 J 23/94 Z 8017-4G
 38/12 B 7821-4G
 38/16 7821-4G
 C 07 C 45/35 A 9049-4H
 47/22
 // C 07 B 61/00 3 0 0

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 触媒の再活性化法

⑯ 特 願 昭61-281922

⑰ 公 開 昭63-137755

⑱ 出 願 昭61(1986)11月28日

⑲ 昭63(1988)6月9日

⑳ 発 明 者 内 田 伸 一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
 ㉑ 発 明 者 出 口 幸 治 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
 ㉒ 発 明 者 佐 々 木 雅 光 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
 ㉓ 出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 審 査 官 中 田 と し 子

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 プロピレン、イソブチレンまたはターシャリーブタノールの接触気相酸化反応により主としてそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する工程に用いられる、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含有しかつ鉄が原子比でMo=12に対し少なくとも0.1含有せしめてなる触媒酸化物において、触媒活性が低下した当該触媒を、分子状酸素5~99.9容量%、水蒸気0.1~95容量%および不活性ガス残余(合計100容量%)からなる酸化性ガス流通下300℃~500℃の範囲の温度で熱処理することを特徴とする触媒の再活性化法。

2 当該熱処理温度が300℃以上380℃未満の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲1記載の方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は触媒の再生賦活法に関する。詳しく述べると本発明はモリブデン、ビスマスおよび鉄を含有してなるアクロレインやメタクロレインなどの不飽和アルデヒド製造用触媒酸化物において、その触媒活性が低下した触媒を比較的低温で再生

賦活する方法を提供するものであり、とくに長期間使用されて活性低下をきたした固定床式に充填されてなる当該触媒酸化物をそのまま分子状酸素ならびに水蒸気含有ガス流通下に容易にかつ工業的に有利に再生賦活せしめる方法を提供するものである。

〔従来技術〕

プロピレンからアクロレインまたはイソブチレンやターシャリーブタノールからメタクロレインを製造するためにモリブデン、ビスマスおよび鉄を含有する多元系触媒酸化物が従来から広く使用されている(たとえば、特公昭47-42241号、同47-42242号、同47-27490号、同55-45256号、同57-61001号、同58-23370号、同58-49535号、同59-31727号各公報参照)。しかしながらこれらの触媒な長期間の使用により徐々にその活性が低下する。また生産性を上げるため原料ガス濃度を上げたり、空間速度を高くしたりして触媒の負荷を増やしたりすると、活性低下がより早まることも知られる。これらの場合、触媒性能の低下原因が主として触媒に含まれるモリブデンの飛散によつていことが知られ、従来

触媒活性の再生賦活法としてこのモリブデン補充策が主として提案されている。

たとえば、特開昭50-49201号公報によれば、プロピレンノアンモ酸化反応で使用する活性劣化した触媒の再活性化法が開示される。すなわち、流動床反応器内、温度200~600℃で劣化触媒とモリブデンを含有する不活性担体の流動性粒子とを接触せしめる方法である。

また、特開昭57-56044号公報には、プロピレンを酸化してアクロレイン製造用の劣化触媒を、まず200~700℃の温度で水素や低級炭化水素を含有せしめた還元性ガスで処理し、ついで分子状酸素含有ガス、すなわち酸化性ガスで500~700℃で熱処理する触媒の再活性化法が提案されている。これらの方法は触媒の再活性化用の物質を新たに調製したり、還元性ガスおよび酸化性ガスの2種類のガスの調製および熱処理を必要とするなど煩雑である。

そして、特開昭61-33234号公報にはプロピレンやイソブテンを酸化してアクロレインやメタクロレインを製造するモリブデン-ビスマス系多元酸化触媒の再生法として、実質的に空気からなる雰囲気中で劣化触媒を380~540℃の温度で加熱処理する方法が提案されている。この方法は反応開始時の触媒において触媒粒子表面にモリブデンが偏在し、反応の進行とともにこのモリブデンが飛散して活性劣化を招くという知見を基に380℃を越える高温で、とくに400℃を越える温度で10日間程度空気と触媒させると、触媒粒子表面へのモリブデンの粒子内拡散による補給が行なわれるというものである。しかしながら、このような酸化性雰囲気の高温下に長時間触媒を曝すことは、決して得策ではなく、触媒性能の回復は認められるとしてもその上昇率は小さくならざるをえない。

本発明者らはこれらモリブデン-ビスマス系多元酸化触媒においてより低温域での活性賦活を計るべく検討したところ、むしろ、触媒処理用の熱ガス中に一定量以上の酸素と少量の水蒸気とを含有せしめることにより短期間で低温下に有利に触媒活性の再生が可能となることを見出し本発明を完成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

かくして本発明は以下の如く特定される。

ビロブレン、イソブチレンまたはターシヤリーブタノールの接触気相酸化反応により主としてそれぞれ対応する不飽和アルデヒドを製造する工程に用いられる、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含有しかつ鉄が原子比で $\text{Mo}=12$ に対し少なくとも0.1、好ましくは0.5~10含有せしめられてなる触媒酸化物において触媒活性が低下した当該触媒を分子状酸素5~99.9容量%、好ましくは10~20容量%含有し、かつ水蒸気0.1~95容量%、好ましくは0.2~20容量%を含有するガス流通下300~500℃の範囲、好ましくは300℃以上380℃未満の温度で熱処理することとを特徴とする触媒の再活性化法。

以下本発明をさらに詳しく説明する。

本発明が対照する触媒はモリブデン、ビスマスおよび鉄を含みかつ鉄成分が原子比で $\text{Mo}=12$ に対し少なくとも0.1、好ましくは0.5~10共存せしめられてなるものである。触媒表面においてモリブデン(Mo)は鉄(Fe)とモリブデン酸鉄を形成して安定化しており、触媒中にFeは $\text{Mo}=12$ に対し原子比で0.1以上存在せしめられれば、その要求を満たすもののより好適には0.5~10共存させることの方がこの要件をより満足なものとする。

本発明が対象とするMo-Bi-Fe系多元酸化触媒はプロピレン、イソブチレン或いはターシヤリーブタノールの触媒気相酸化反応により主にアクロレインまたはメタクロレインを製造する場合に使用され、FeをMoに対し原子比で0.1/12以上、好ましくは0.5~10/12含有する。このような触媒系に於いては長期使用するにつれて、有効生成物への選択性の低下よりも、活性(原料化合物転化率)の低下が大きいことが見出されている。

そして、この活性低下の原因(性能の劣化)は前にも述べたようなモリブデン成分(例えば MoO_3)の飛散によるものではないことが認められたのである。確かに本発明者等もある種の触媒系においては未使用触媒中には MoO_3 の存在が認められること、長期反応によりその存在量が減少している現象や、充填された触媒層においてより低温側(出口側)に MoO_3 の含有量が増大している現象等から長期反応による触媒劣化と触媒中のMo量と関係づけられそうな現象は経験した。しかしできるだけMoを単独酸化物として触媒中に

存在させないような形、例えばMoをMo以外の添加元素（例えばFe、Co、Ni、Bi等々）で飽和状態に配位させた場合でも触媒性能はすぐれた状態に維持することも可能であることを本発明者等は認めている。

ところで、一般に触媒活性に寄与する成分としては多数の文献で見うけられる様に例えばモリブデン酸ビスマスや、三酸化モリブデン等々であると云われている。又特公昭56-28180号公報明細書中にはオレフィンの酸化により、 α 、 β -不飽和アルデヒドを製造するための触媒が開示され、この触媒の調製方法に於いては $\text{Co}_{0.5-1.0}\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{0.5-2}\text{Fe}_{0.5-2}\text{O}_4$ なる酸化物触媒組成においてその活性相が $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ と表わされる結晶相を含有することを特徴とせしめることを提案している。更にこの活性相が同時に結晶相、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ 、 CoMoO_4 及び $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ を含有することをも開示している。また、本発明者等が触媒における種々の物性変化、例えば表面積、細孔容積、酸性度等の変化、更にX線回折分析等を利用して、活性の低下した触媒と未使用触媒との物理的、化学的差異を比較したところ、 n -ブチルアミン法による酸量の変化及び化学的には3価の鉄とMoの化合物であるモリブデン酸鉄とMo、Fe、Biの3成分からなる酸化物の生成が触媒性能を経時的変化に関係していることがわかった。以下に具体的一例を示す。すなわち、 $\text{Co}_0.5\text{Fe}_2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{Mo}_{1.2}\text{Rb}_{0.5}$ （酸素を除く原子比）の未使用触媒と同じ組成になる12000時間にわたりイソブチレンの接触気相酸化反応を継続し性能の低下した触媒（特にイソブチレン転化率が低下した触媒）について表面積や細孔容積を測定したところ未使用のものと12000時間反応に供した触媒とではそれぞれBET法による表面積は $3\text{ m}^2/\text{g}$ と $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ と大差なかった。又細孔容積についても $0.40\text{ cc}/\text{g}$ が $0.38\text{ cc}/\text{g}$ とこれも大差がなかった。ところが n -ブチルアミン法による酸量の測定によれば未使用触媒では2マイクロモル/ g の酸量であるのに比べて、使用済み触媒では13マイクロモル/ g と大巾に低下していた。かくして活性低下の原因の一つに酸量の変化が関係していることがわかった。そしてこれは例えば高温に於いて水蒸気等により処理すればブレンステッド酸点の数の回復が期待できることを示唆し

ている。他方X線回折による結晶相の変化を追ったところ前述で引用した特公昭56-28180号公報の明細書内容と全く逆の現象を確認した。すなわち、活性種結晶相に主に関係しているのはモリブデン酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ）であり、イソブテン酸化反応が進行するにつれて、くわしくは不明であるが、モリブデン酸鉄、モリブデン酸ビスマスが反応して $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ （又は $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ ）が生成し、この生成量に比例して活性が低下し、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ が減少することが認められた。この反応が還元性雰囲気ではとくに進行し易いためであろうと思われる。

X線回折線（対陰極Cu-K α ）の測定においてメインピークの 2θ が α -モリブデン酸ビスマス29.2度、モリブデン酸鉄22.91度、ビスマス、鉄およびモリブデンの酸化物（ $\text{Fe}_2\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ 又は $\text{Bi}_2\text{Fe}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ ）は30.7度、三酸化モリブデン12.6度、 β -モリブデン酸コバルト26.4度とを、目安としての未使用触媒における α -モリブデン酸コバルトのピーク高さを100とした時の各ピークの高さを表に示すと次のように観測される。

	未使用 触媒	12000時間 使用触媒	酸素+水蒸気 処理後触媒
α -ビスマス モリブデート	40	40	39
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$	0	15	3
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	8	1	8
MoO_3	8	8	8
β - CoMoO_4	100	101	99

そして、かかる長期反応による活性の低下した触媒を高温の酸素及び水蒸気雰囲気中で熱処理を行うと $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ は減少し、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ のピークが再生されることが認められた。

そこで本発明者等は長期間使用した触媒の再活性化法について検討したところ炭化水素類を含まない酸化性雰囲気ガス、すなわち5容量%以上の酸素と、残り窒素、炭酸ガスなどの不活性ガス含有ガス雰囲気中で且つ水蒸気を0.1容量%以上含有せしめて350℃近辺で数時間熱処理したところ $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ は大巾に減少し、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ のピークが再生され、且つ酸量が未使用触媒の酸量のレベルに回復していることが判明した。それに伴って、十分に活性を有する性能（有用成分への選択性や反応温度の回復）へ回復し、且つ長時間

に亘り性能の持続性が保たれることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。しかも本発明の様に350℃近辺の比較的低温においても劣化触媒の再生効果が認められたのはFeの含量がMoに対し原子比でMo原子12に対して0.1以上、とくに0.5~10の範囲の関係にある場合はじめて認められることであるとわかった。本発明による再活性化法はまた特に高濃度原料含有ガス（従って燃焼範囲との関係で酸素濃度は無理にあげられない）を用いるかなり還元気味の反応に於ける触媒の劣化に対しても有効である。本発明に従う処理法の効果は分子状酸素（5容量%以上）且つ水蒸気（0.1容量%以上）含有雰囲気下で300℃~500℃の範囲とくに300℃以上380℃未満で十分に認められる。流通ガス量としては見掛けの空間速度（SV）（ガス風量と触媒量比）で表わせば100hr⁻¹以上であれば十分に特に500hr⁻¹以上であれば処理時間は5時間近辺で効果が現われることが認められる。しかしあまり長期（例えば24時間を超える）処理を行つても効果は増大しない。又、再活性化に供される劣化触媒は固定床式にすでに反応管に充填されたものが好ましいが、流動状態であっても処理方法としては有効である。すなわち本発明の利点は5容量%以上の分子状酸素及び0.1容量%以上の水蒸気含有ガスを用いてSVにして100hr⁻¹以上の空間速度の量でさらに300℃以上のガス温度が確保できれば比較的低温で容易に再活性化が可能であり、特別に活性化用の触媒性便と接触させたりする必要はなく、且つ反応装置から劣化触媒をわざわざ取り出さずに再活性化できるゆえに工業的に極めて有利な触媒再活性化法を提供するものである。

以下実施例によつて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明の方法はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

Co₆Fe₂Bi₂W₂Mo₁₂Si_{1.5}Rb_{0.5}なる組成（酸素を除いた元素の原子比）で示される触媒酸化物を次のようにして調製した。すなわち、硝酸コバルトCo(NO₃)₂・6H₂O1050gを水300ccに、硝酸第二鉄Fe(NO₃)₂・9H₂O486gを300ccの水に、また硝酸ビスマスBi(NO₃)₃・5H₂O584gを120ccの濃硝酸を加えた600ccの水に、それぞれ溶解した。別に水6000ccを加熱攪拌しながら、これにモリブ

デン酸アンモニウム(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O1274gおよびパラタングステン酸アンモニウム(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O324gを溶かした。この溶液に上記3つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下混合し、ついで硝酸ルビジウム44.3gを300ccの水に溶解した水溶液、さらに20%濃度のシリカゾル271gを順次添加混合した。かくしてえられ懸濁液を加熱攪拌後蒸発乾固せしめ、外径5.5mm、長さ5.5mmの円柱状に成型したものを空気流通下450℃で6時間焼成して触媒をえた。この触媒1400mlをナイター浴付きの内径25.0mm、外径29.0mmのステンレス製反応管に充填し、その層高が2860mmとなる様に充填し、ナイター浴温度を330℃に保ちイソブチレンの酸化反応を行つた。反応器入口ガス組成はイソブチレン6容量%、酸素13.2容量%、窒素65.3容量%、水蒸気15.0容量%、その他イソブタン、n-ブタン、プロパン、炭酸ガスなどの不活性ガスよりなる原料ガスを空間速度1000hr⁻¹(S.T.P.)で導入し反応に供した（これを正規のイソブチレン酸化反応とする。）。その結果、イソブチレン転化率99.5%、メタクロレイン選択率77.0%、メタクリル酸選択率4.3%であつた。この反応を12000時間連続的にを行い、その間ナイター浴温度を340℃に上昇させたがイソブチレン転化率90.6%、メタクロレイン選択率76.8%、メタクリル酸選択率4.5%となつた。そこで反応を一旦停止し、ナイター浴温度を375℃にあげて上記原料ガスからイソブチレンの供給を断ち、更に水蒸気量および分子状酸素量をそれぞれ2容量%および16.5容量%（不活性ガス81.5容量%）になる様に調製し、熱処理を10時間行つた。この処理跡ナイター浴温度を330℃に下げて上記の反応ガス組成及びガス量に戻してイソブチレンの酸化反応を行つた。その結果イソブチレン転化率99.6%、メタクロレイン選択率76.9%、メタクリル酸選択率4.6%であつた。この間、触媒の物性変化を測定したところ表1のとおりであつた。そこでこの反応を更に8000時間続行したところその間ナイター浴温度は徐々にあげて340℃になつた。その時のイソブチレン転化率は95.1%でメタクロレイン転化率77.2%、メタクリル酸選択率4.0であつた。

実施例 2

硫酸ルビジウムの代わりに硫酸ナトリウムを用

い、実施例 1 の方法に準じて触媒を調製した。この触媒の組成は酸素を除く原子比で示すと $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_3\text{Na}_{0.1}\text{Si}_{1.35}$ で表わされる。この触媒を実施例 1 の方法に従って反応器に充填し、ナイター浴温度を 340°C にした以外は実施例 1 と同様にして正規のイソブチレン酸化反応を行った。その結果イソブチレン転化率 99.6%、メタクロレイン選択率 81.6%、メタクリル酸選択率 3.5% であった。この反応を 12000 時間連続反応を行い、その間ナイター浴温度を 350°C に昇温させたが、この時イソブチレン転化率 89.2%、メタクロレイン選択率 81.4%、メタクリル酸選択率 4.0% であった。そこで反応を一旦停止し、ナイター浴を 370°C にあげて上記原料ガスからイソブチレンのみの供給を断ち、更に水蒸気含量を 2.0 容量% となるように調製した分子状酸素 20 容量% および水蒸気 2.0 容量% (不活性ガス 78 容量%) 含有するガスを触媒層に流し熱処理を 10 時間行つた。この熱処理後ナイター浴温度を 340°C に下げて上記の反応ガス組成及びガス量に戻して正規のイソブチレン酸化反応を行つた。その結果イソブチレン転化率 99.5%、メタクロレイン選択率 81.4%、メタクリル酸選択率 3.7% がえられた。この間の触媒の物性変化測定値は表 1 のとおりであった。さらにこの反応を 8000 時間続行したところ、この間ナイター浴温度を徐々にあげて 350°C になった。その時のイソブチレン転化率は 96.0% でメタクロレイン選択率 81.3%、メタクリル酸選択率 3.9% であった。

実施例 3

実施例 1 に於いて 12000 時間イソブチレン酸化反応後の触媒の熱処理条件に関して、水蒸気量をそれぞれ 1%、10%、15%、20% (容量) と変えたが (残りの分子状酸素および不活性ガスはそれぞれ 20% および 79%、18% および 72%、17% および 68%、16% および 64% (容量)) 処理効果の程度には殆んど差が認められず、同様の効果を示した。すなわち 1% 水蒸気処理の場合、処理直後反応を温度 330°C にて行ない、当初イソブチレン転化率 99.6%、メタクロレイン選択率 77.1%、メタクリル酸選択率 4.3% の性能であり、更に 8000 時間反応続行したところ、その間ナイター浴温度は 340°C になったがその時点でのイソブチレン転化率 96.2%、メタクロレイン選択率 77.0%、メタク

リル酸選択率 4.2% であった。また、水蒸気量 10% での熱処理に於いては熱処理直後反応温度 330°C にてイソブチレン転化率 99.5%、メタクロレイン選択率 77.3%、メタクリル酸選択率 4.2% の性能であり、更に 8000 時間反応続行したところ、その間ナイター浴温度は 340°C になったが、その時点でイソブチレン転化率 96.0%、メタクロレイン選択率 77.0%、メタクリル酸選択率 4.1% であった。さらに熱処理時の水蒸気濃度 15 容量% の場合、処理直後、反応温度 330°C にてイソブチレン転化率 99.4%、メタクロレイン選択率 79.9%、メタクリル酸選択率 4.5% の性能であり、更に 8000 時間反応続行したところ、その間ナイター浴温度は 340°C になったが、その時点でのイソブチレン転化率 95.8%、メタクロレイン選択率 79.6%、メタクリル酸選択率 4.4% であった。そして、熱処理時の水蒸気濃度 20 容量% の場合、処理直後反応温度 330°C にてイソブチレン転化率 99.8%、メタクロレイン転化率 77.1%、メタクリル酸選択率 4.5% の性能であり、更に 8000 時間反応を続行したところ、その間ナイター浴温度は 340°C になったが、その時点でのイソブチレン転化率 96.5%、メタクロレイン選択率 77.0%、メタクリル酸選択率 4.2% であった。

実施例 4

実施例 1 に従つたとの反応を 12000 時間続けて性能を確認したところ、ナイター浴温度 340°C でイソブチレン転化率 90.1%、メタクロレイン選択率 79.6%、メタクリル酸選択率 4.5% であった。そこで反応を一旦停止し、ナイター浴温度を 430°C にあげて反応供給ガスからイソブチレンを抜き、更に水蒸気濃度 2 容量% とした分子状酸素 16.5 容量% および水蒸気 2 容量% (不活性ガス 81.5 容量%) を含有するガスを触媒層に流し熱処理を 5 時間行つた。その熱処理後ナイター浴温度を 330°C に下げて再度正規のイソブチレン酸化反応を行つたところイソブチレン転化率 99.0%、メタクロレイン選択率 77.1%、メタクリル酸選択率 4.3% と性能が回復した。更にこの反応を 8000 時間続けたところ、この間ナイター浴温度は 340°C になり、イソブチレン転化率 94.6%、メタクロレイン 77.3%、メタクリル酸選択率 4.6% であった。

実施例 5

実施例 1 の手順により触媒を調製した。ただし

触媒組成は酸素を除く原子比で示すと $\text{Co}_8\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{1.2}\text{W}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{1.5}\text{Rb}_{0.5}$ であった。この触媒1400mlを実施例1の方法に従って反応器に充填し、ナイター浴温度340℃にてイソブチレンの正規酸化反応を行った。その結果イソブチレン転化率99.2%、メタクロレイン選択率75.1%、メタクリル酸選択率2.9%であった。

この反応を12000時間続けた時点で、ナイター浴温度350℃に於いて、イソブチレン転化率92.1%、メタクロレイン選択率75.0%、メタクリル酸選択率3.0%となった。ここで反応を一旦停止し、ナイター浴温度375℃にあげて、イソブチレンの正規酸化反応組成ガスからイソブチレンを抜き、水蒸気濃度2容量%とした分子状酸素20容量%および水蒸気2容量%（不活性ガス78容量%）を含有するガスにて熱処理を10時間行つた。その後ナイター浴温度を340℃に戻しイソブチレンの正規酸化反応を行つたところ、イソブチレン転化率97.0%、メタクロレイン選択率75.3%、メタクリル酸選択率2.9%となった。更に反応を8000時間続けたところナイター浴温度350℃にて、イソブチレン転化率96.4%、メタクロレイン選択率75.1%、メタクリル酸選択率3.0%であった。

実施例 6

$\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.55}\text{K}_{0.05}$ なる組成（酸素を除いた原子比）で示される触媒を次のようにして調製した。すなわち、水150mlを加熱攪拌しつつモリブデン酸アンモニウム106.2g、パラタングステン酸アンモニウム32.4gを溶解し、別に硝酸コバルト70.0gを20mlの蒸留水に、硝酸第二鉄24.3gを20mlの蒸留水に、硝酸ビスマス29.2gを濃硫酸6mlを加えて酸性とした蒸留水30mlに溶解させ、この3種の硝酸塩溶液の混合液を滴下する。引続き、20%シリカゾル24.4gおよび水酸化カリウム0.202gを15mlの蒸留水に溶解した液を加える。かくして生じた懸濁液を加熱攪拌蒸発せしめたのち、成型し空気流通下450℃で6時間焼成して目的触媒を得る。この触媒1470mlをナイター浴付きの内径25.0mm、外径29.0mmのステンレス製単管式反応器に充填し、その層高が3000mmになるようにした。ここでナイター浴温度を315℃に保ちガス組成としてプロピレン10容量%、酸素15容量%、窒素64.5容量%、水蒸気10容量%、その他プロパン、炭酸ガスなどの不活性ガスよりなる

原料ガスを空間速度 1300hr^{-1} (S.T.P.) で導入し反応を行つた（これを正規のプロピレン酸化反応とする。）。その結果、プロピレン転化率97.2%、アクロレイン選択率85.6%、アクリル酸選択率7.2%がえられた。この反応を16000時間にわたり連続させた。16000時間経過時点でのナイター浴温度325℃でプロピレン転化率93.1%、アクロレイン選択率85.4%、アクリル酸選択率は7.6%であった。次に反応を一旦停止し、ナイター浴温度を350℃にあげて上記反応用供給ガスから、プロピレンの供給を断つて、且つ水蒸気濃度2容量%とした分子状酸素及に水蒸気を含有するガスにて熱処理を5時間行つた。この熱処理後、ナイター浴温度を315℃に下げて上記の正規プロピレン酸化反応を行つたところ、プロピレン転化率97.3%、アクロレイン選択率85.4%、アクリル酸選択率7.2%であった。この反応を更に8000時間続行したところ、ナイター浴温度325℃に於いてプロピレン転化率96.1%、アクロレイン選択率85.6%、アクリル酸選択率7.4であった。

比較例 1

実施例1に従つたと同様の反応を12000時間続けて性能を確認をしたところ、ナイター浴温度340℃においてイソブチレン転化率91.0%、メタクロレイン選択率76.9%、メタクリル酸選択率4.2%であった。ここで反応を一旦停止し、ナイター浴温度290℃に下げて反応用原料ガスからイソブチレンを抜き且つ水蒸気量を5容量%とせしめた分子状酸素20容量%と水蒸気5容量%（不活性ガス75容量%）とを含有するガスで熱処理を15時間行つた。この熱処理後ナイター浴温度を330℃に戻して正規のイソブチレン酸化反応を行つたが、イソブチレン転化率は88.5%でメタクロレイン選択率77.0%、メタクリル酸選択率4.2%であり、活性の回復は認められなかった。

比較例 2

実施例1に従つたと同様の反応を12000時間続けて性能を確認したところ、ナイター浴温度340℃においてイソブチレン転化率90.4%、メタクロレイン選択率77.0%、メタクリル酸選択率4.5%であった。そこで反応を一旦停止し、ナイター浴温度を375℃にあげて上記原料ガスからイソブチレンと水蒸気の供給を断ち、分子状酸素含有ガスによる熱処理を10時間行つた。この熱処理後ナ

13

イター浴温度を330℃に戻して正規のイソブチレン酸化反応を行ったがイソブチレン転化率は93.6%、メタクロレイン選択率77.2%、メタクリル酸選択率4.2%であり、水蒸気共存下の熱処理に於ける効果が現われず活性の回復は十分でなかった。

尚、各実施例及び比較例に於けるオレフィン酸化反応前の触媒と、12000~16000時間反応後の触媒、更には熱処理後の触媒のX線回折ピーク高さ比と全酸量の変化を表-1にまとめて示した。

実施例 7

下記組成(酸素を除いた元素の原子比) $W_2Mo_{12}Co_4Fe_1Bi_{1.35}Si_{1.35}K_{0.3}$ の触媒酸化物を次のようにして調製した。すなわち、硝酸コバルト700gを200ccの水に、硝酸第二鉄243gを200ccの水に、また硝酸ビスマス292gを60ccの濃硝酸を加えた300ccの水にそれぞれ溶解した。別に、水3000ccの加熱攪拌しながら、これにモリブデン酸アンモニウム1274gおよびパラタングステン酸アンモニウム324gを溶解した。この溶液に上記3つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下、混合し、次いで水酸化カリウム6.72gを300ccの水に溶解した水溶液、さらに20%濃度のシリカゾル244gを順次転化し、混合した。かくして得られた懸濁液を加熱攪拌した後、蒸発乾固した。この固形物を外

径5.5mm、長さ5.5mmの円柱形に成型した後、空気流通下450℃で6時間焼成して触媒を調製した。この触媒400mlをナイター浴付き内径25mmのステンレス製反応器に充填し、ターシャリーブタノール4.0容量%、空気51.0容量%および水蒸気45.0容量%の混合ガスを空間速度1600hr⁻¹(NTP)で導入し、反応温度315℃でターシャリーブタノールの酸化反応を行った。その結果、ターシャリーブタノール転化率100%、メタクロレイン選択率77.4%、メタクリル酸選択率4.0%、イソブチレン選択率3.1%であった。この反応を12000時間連続反応を行い、その間ナイター浴温度を335℃まで上昇させたがターシャリーブタノールの転化率

14

は100%でも、メタクロレイン選択率77.0%、メタクリル酸選択率3.2%、イソブチレン選択率14.5%とイソブチレンからメタクロレイン、メタクリル酸への転化率が低下した。

そこで、反応を一旦停止して、ナイター浴温度を370℃に上げて、酸素20容量%、水蒸気5容量%および窒素75容量%からなる水蒸気含有酸化性ガスで10時間熱処理を行った。この熱処理後に、ナイター浴温度を315℃に下げて上記の反応ガス組成およびガス量に戻して、ターシャリーブタノールの酸化反応を行った。その結果、ターシャリーブタノールの転化率100%、メタクロレイン選択率77.3%、メタクリル酸選択率4.3%、イソブチレン選択率2.7%であり、ほぼ元の初期性能に回復した。また、この触媒の物性変化を調べたところ以下のとおりであった。

さらに、上記反応を8000時間続行したところ、その間ナイター浴温度は325℃になった。そのときのターシャリーブタノールの転化率100%、メタクロレイン選択率77.1%、メタクリル酸選択率4.1%、イソブチレン選択率7.0%であった。

X線回折によるピーク比(使用前 β CoMoO₄=100)および全酸量(μ mol/g)

	反応前	12000時間後	処理後
α -ビスマスモリブデート	38	33	38
BiFeMoO ₄ 化合物	0	14	1
モリブデン酸鉄	7	1	7
三酸化モリブデン	8	8	8
β -モリブデン酸コバルト	100	100	100
全酸量	19	13	18

表-1 X線回折によるピーク比(使用前
 $\beta\text{-CoMoO}_4=100$)及び全酸量

	実施例 1			実施例 2		
	反応前	12000時間反応後	処理後	反応前	12000時間反応後	処理後
α -ビスマスモリブデート	40	40	39	40	39	40
BiFeMoO化合物	0	15	3	0	13	2
モリブデン酸鉄	8	1	8	7	2	7
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸コバルト	100	101	99	100	101	100
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	20	13	19	19	11	18

	実施例 3			実施例 4		
	反応前	12000時間反応後	処理後	反応前	12000時間反応後	処理後
α -ビスマスモリブデート	40	40	40	39	40	39
BiFeMoO化合物	0	13~15	1~3	0	15	2
モリブデン酸鉄	8	1	8	9	1	9
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸コバルト	100	100~101	99	100	100	100
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	20	12~13	18~19	21	13	20

	実施例 5			実施例 6		
	反応前	12000時間反応後	処理後	反応前	16000時間反応後	処理後
α -ビスマスモリブデート	39	40	38	38	38	38
BiFeMoO化合物	0	15	3	0	14	2
モリブデン酸鉄	8	1	7	9	1	9
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸コバルト	100	100	100	100	100	100
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	19	13	20	25	15	24

	比較例 1			比較例 2		
	反応前	12000時間反応後	処理後	反応前	12000時間反応後	処理後
α -ビスマスモリブデート	40	40	40	40	40	40
BiFeMoO化合物	0	15	10	0	15	4
モリブデン酸鉄	8	1	3	8	1	7
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸コバルト	100	101	101	100	100	100
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	20	13	19	20	13	14

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成10年（1998）6月25日

【公告番号】特公平5-70503
 【公告日】平成5年（1993）10月5日
 【年通号数】特許公報5-1763
 【出願番号】特願昭61-281922
 【特許番号】2129905
 【国際特許分類第6版】

B01J 23/94 Z
 38/12 B
 38/16
 C07C 45/35
 47/22 A
 // C07B 61/00 300

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 プロピレン、イソブチレンまたはターシャリーブタノールの接触気相酸化反応により主としてそれぞれに対応する不飽和アルデヒドを製造する工程に用いられる、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含有しかつ鉄が原子比で $Mo=12$ に対し0.5～10の範囲で含有せしめてなる触媒酸化物において、触媒活性が低下した当該触媒を、分子状酸素5～99.8容量%、水蒸気0.2～95容量%および不活性ガス残余（合計100容量%）からなる酸化性ガスを、空間速度（SV） 100 hr^{-1} 以上で、流通下30

0℃以上380℃未満の範囲の温度で熱処理することを特徴とする触媒再活性化法。」と補正する。

2 第10欄25行～42行「実施例4……であった。」を削除する。

3 第10欄43行「実施例5」を「実施例4」と補正する。

4 第11欄24行「実施例6」を「実施例5」と補正する。

5 第8頁「表-1」を「

表-1 X線回折によるピーク比（使用前 β -CoMoO₄=100）及び全酸量

	実 施 例 1			実 施 例 2			実 施 例 3		
	反応前	12,000時間 反応後	処理後	反応前	12,000時間 反応後	処理後	反応前	12,000時間 反応後	処理後
モリブデンマート	40	40	39	40	39	40	40	40	40
BiFeMoO ₄ 化合物	0	15	3	0	13	2	0	13~15	1~3
モリブデン酸鉄	8	1	8	7	2	7	8	1	8
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸 塩化モリブデン	100	101	99	100	101	100	100	100~101	99
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	20	13	19	19	11	18	20	12~13	18~19

	実 施 例 4			実 施 例 5			比 較 例 1			比 較 例 2		
	反応前	12,000時間 反応後	処理後	反応前	16,000時間 反応後	処理後	反応前	12,000時間 反応後	処理後	反応前	12,000時間 反応後	処理後
モリブデンマート	39	40	38	38	38	38	40	40	40	40	40	40
BiFeMoO ₄ 化合物	0	15	3	0	14	2	0	15	10	0	15	4
モリブデン酸鉄	8	1	7	9	1	9	8	1	3	8	1	7
三酸化モリブデン	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
β -モリブデン酸 塩化モリブデン	100	100	100	100	100	100	100	101	101	100	100	100
全酸量 $\mu\text{mol/g}$	19	13	20	25	15	24	20	13	19	20	13	14

」と補正する。